

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.08.03

REC'D 10 OCT 2003

WIPD PST

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月26日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-086132  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-086132]

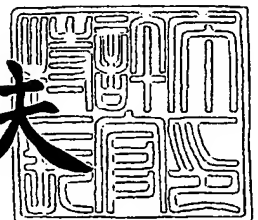
出願人 三菱レイヨン株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b).

2003年 9月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 P150182000

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 70/00

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

    【氏名】 高野 恒男

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

    【氏名】 沼田 喜春

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

    【氏名】 伊藤 彰浩

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

    【氏名】 田口 真仁

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

    【氏名】 村松 純一

【特許出願人】

    【識別番号】 000006035

    【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

    【代表者】 皇 芳之

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-239625

【出願日】 平成14年 8月22日

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 繊維強化複合材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定形状に裁断した複数枚のプリプレグを同時に成形することによる繊維強化複合材料成形品の製造方法であって、（１）各プリプレグに複数の切り込み又は切り欠きを形成することによりプリプレグごとに少なくとも１組の一部分離片と残部をそれぞれ形成し、（２）各プリプレグの一部分離片を位置決め片として各プリプレグをプレス型の所定部位に重ねて配置し、（３）各プリプレグの一部分離片に押圧を付与して所望の立体形状とし、（４）更に、押圧して前記一部分離片に残部の端縁部分を重ねることにより全体を所望の立体形状とする繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 2】 各プリプレグに形成した一部分離片の形状が相似又は合同であり、且つ、同じ位置に重ねられた一部分離片すべてについて、ある一部分離片が、その一部分離片よりも、押圧によって成形品の凹面となる面側にあたる一部分離片の幅が狭くならないよう切り込み又は切り欠きを形成する請求項 1 記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 3】 一部分離片を形成する切り込み又は切り欠き端縁各組の幅が、平行又は外周部に向けて狭くなるように形成する請求項 1 又は 2 記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 4】 プリプレグに用いられる強化繊維が炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維の少なくとも一種類の繊維から選ばれるものである請求項 1 乃至 3 いずれか一項記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 5】 プリプレグに用いられる強化繊維が一方向に引き揃えた一方方向材又は織物をなしている請求項 1 乃至 4 いずれか一項記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 6】 プリプレグに用いられるマトリックス樹脂が熱硬化性樹脂である請求項 1 乃至 5 いずれか一項記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 7】 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂組成物である請求項 1 乃至 6 いずれか一項記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 8】 前記エポキシ樹脂組成物が、以下の A 成分、B 成分、C 成分及び D 成分からなる請求項 7 記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法。

A 成分：エポキシ樹脂

B 成分：分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物（B-1 成分）及び／又はエポキシ樹脂と分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物との反応生成物（B-2 成分）

C 成分：尿素化合物

D 成分：ジシアンジアミド

【請求項 9】 前記エポキシ樹脂組成物中の硫黄原子及び C 成分の含有率が、それぞれ 0.2～7 質量％及び 1～15 質量％である請求項 8 記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法。

【請求項 10】 C 成分が平均粒径 150  $\mu\text{m}$  以下の粒状物である請求項 8 又は 9 記載の繊維強化複合材料の製造方法。

【請求項 11】 請求項 6 乃至 10 いずれか一項記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法を用いて得られる繊維強化複合材料成形品であって、前記熱硬化性樹脂が未硬化である繊維強化複合材料予備成形品。

【請求項 12】 請求項 6 乃至 10 いずれか一項記載の繊維強化複合材料の製造方法を用いて得られる繊維強化複合材料であって、熱硬化性樹脂が硬化している繊維強化複合材料成形品。

【請求項 13】 請求項 11 記載の繊維強化複合材料予備成形品を、（5）さらに加熱および加圧して硬化成形する繊維強化複合材料成形品の製造方法。

【請求項 14】 前記工程（5）を圧縮成形により行う請求項 13 記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法。

【請求項 15】 圧縮成形時の成形圧力が 20  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、成形時間が 15 分以内である請求項 14 記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法。

【請求項 16】 圧縮成形時の成形温度が 120℃以上である、請求項 14 または 15 記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法。

【請求項 17】 請求項 13 乃至 16 いずれか一項記載の繊維強化複合材料成形品の製造方法を用いて、積層した複数枚のプリプレグを一体硬化して得られ

る繊維強化複合材料成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、立体形状をなす繊維強化複合材料成形品を製造する方法であり、特にプリプレグを使用して曲率の立体形状の成形品を効率よく製造するのに適した繊維強化複合材料成形品の製造方法に関する。

特に、本発明の製造方法は、外観が良好な成形品を製造するのに好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、強化繊維にマトリックス樹脂を含浸したプリプレグを使用して、容器形状などの立体形状をなす繊維強化複合材料成形品を成形する際、その立体形状が曲率の小さな緩やかな凸形状又は凹形状の場合には、所望の形状をなすプレス型によりプリプレグを両面から押圧、延伸させることにより成形できる。

【0003】

例えば、特許文献1に開示されているゴルフクラブの製造方法では、立体形状をなすゴルフクラブのヘッド部分を予備成形する際に、複数のパーツに分割しているが、各パーツは、所定の形状に切断されたプリプレグをプレス型により押圧成形することで得ている。こうして予備成形されたヘッドの各パーツと、予備成形されたシャフトとを中空の成形型内に挿入し、それら予備成形品の内側から圧力を加えて加熱成形し、ゴルフクラブに接合一体化させている。

【0004】

しかしながら、プリプレグを用いて立体形状の成形品をプレス型により押圧成形する方法では、成形品が曲率の大きな凹凸形状をなす場合に、プレス型面にシート状のプリプレグを載置して押圧成形するとシワが入ってしまう。そのため、曲率の大きな立体形状に成形する場合には、プリプレグに予め部分的に切り込み又は切り欠きを形成し、その切り込み又は切り欠きの端縁部分同士を重ね合わせてシワが入らないように積層して成形している。

## 【0005】

例えば、半球状に成形する場合には、図10に示すように、まずプリプレグを円形に裁断し、円形プリプレグ3の中心部3aを残して放射状に等間隔で複数本の切り込み3bを形成し、或いは図11に示すように、円形プリプレグ4の中心部4aを残して放射状に等間隔で切り欠き4bを形成する。続いて、円形プリプレグ3、4の中心部3a、4aを図6に示す半球凸部20aをもつプレス型（後述する第3プレス型）20の頂点部分に合わせ、図7に示す半球凹部21aをもつプレス型（後述する第4プレス型）21の底中央部に合わせて、半球状のプレス型20又は21に積層する。このとき、切り込み3b又は切り欠き4bの隣り合う端縁部分を互いに重ね合わせる。その後、相手方のプレス型を被せて押圧成形し、全体が半球状の成形品が成形される。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開平6-98933号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、従来はプレス型にプリプレグを載置し、切り込み又は切り欠きの端縁部分を重ねる工程を、通常は手作業で行う。そのため、前述の方法では成形品の品質の安定性、均一性や生産性の点で不十分である。又、相手方のプレス型を被せて押圧成形を行う際に、切り込み又は切り欠きの端縁部分の重なりが不十分や不安定な場合、引き込まれなどによりシワが入りやすく、又、強化繊維の配列を乱すため、高度の強度及び外観が要求される成形品では、前述の方法を採用されていない。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、この従来の課題を解決すべくなされたものであり、その目的は、所定形状に裁断されたプリプレグを用いた、押圧の付与により立体形状をなす繊維強化複合材料成形品の製造方法にであって、成形品にシワが生じることがなく、均一な品質の成形品を安定して且つ高効率に製造可能である繊維強化複合材料成

形品の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

上述の目的を達成する、本件請求項1に係る発明は、所定形状に裁断した複数枚のプリプレグを同時に成形することによる繊維強化複合材料成形品の製造方法であって、(1) 各プリプレグに複数の切り込み又は切り欠きを形成することによりプリプレグごとに少なくとも1組の一部分離片と残部をそれぞれ形成し、(2) 各プリプレグの一部分離片を位置決め片として各プリプレグをプレス型の所定部位に重ねて配置し、(3) 各プリプレグの一部分離片に押圧を付与して所望の立体形状とし、(4) 更に、押圧して前記一部分離片に残部の端縁部分を重ねることにより全体を所望の立体形状とする繊維強化複合材料の製造方法。

である。

#### 【0010】

なお、本発明における繊維強化複合材料成形品とは、それ自体が製品となり得る最終製品だけでなく、後に他の部品と接合一体化する若しくは更に別の方法によって成形するなどして最終製品に形成する以前の予備成形品をも含むものである。

#### 【0011】

上述した製造方法によれば、先ず、前記切り込み又は切り欠きにより分離された一部分離片を押圧の付与により立体形状に成形し、その後、前記一部分離片に、別途押圧の付与により残部の一部を重ねるため、その作業が容易であり、しかも型締めの際にも引き込まれによりシワや強化繊維の配列の乱れも生じることもない。前記切り込み又は切り欠きが少なくとも2種類の異なる位置となるように形成された複数のプリプレグを使用し、各プリプレグを立体形状に成形後、重ね合わせることで、各プリプレグの前記切り込み又は切り欠きに隙間が生じてても、全体では塞がった状態が得られ、一部分離片の重なり部分が各プリプレグで集中しないため偏肉が緩和され、外観と強度の向上に寄与することができる。

#### 【0012】

更に、本件請求項2に係る発明によれば、一部分離片の形状がほぼ相似若しくは合同であり、且つ、同じ位置に重ねられた一部分離片について、ある一部分離



片に対して、押圧の付与により凹面となる層側にある一部分離片の幅が狭くならないよう切り込み又は切り欠きを形成することが好ましい。このような条件で成形することにより、一連の工程で同時に成形でき、積層枚数が多い場合には内面側と外面側の曲率差を適正に成形することができるようになる。

#### 【0013】

更に、本件請求項3に係る発明によれば、プリプレグの各一部分離片を形成する切り込み又は切り欠き端縁各組が、ほぼ平行又は外周部に向けて狭くなっていることが好ましい。この構成により、一部分離片とプレス型との干渉による成形品のシワの発生を防止することができるのである。

#### 【0014】

本件請求項4に係る発明によれば、強化繊維が炭素繊維からなるプリプレグを用いることが好ましく、或いは本件請求項5に係る発明によれば、強化繊維が一方方向に引き揃えた一方向材又は織物をなしているプリプレグを用いることが好ましい。これらの種類は繊維強化複合材料の用途や要求される強度などに応じて適宜選択が可能であり、繊維方向も適宜組み合わせる積層することができる。

#### 【0015】

本件請求項6および請求項7に係る発明によれば、マトリックス樹脂として、強化繊維との接着強度に優れるエポキシ樹脂を用いると、最終製品が強度に優れたものとなるので好ましい。特に、以下のA成分、B成分、C成分及びD成分からなるエポキシ樹脂組成物を用いることが好ましい。

A成分：エポキシ樹脂

B成分：分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物（B-1成分）及び／又はエポキシ樹脂と分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物との反応生成物（B-2成分）

C成分：尿素化合物

D成分：ジシアンジアミド

#### 【0016】

請求項8および請求項9に係る発明によれば、エポキシ樹脂組成物中の硫黄原子及びC成分の含有率が、それぞれ0.2～7質量%及び1～15質量%である

ことが好ましく、C成分が平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下の粒状物であることが好ましい。熱硬化性樹脂として、こうしたエポキシ樹脂組成物を用いることにより、ごく短時間で、外観が優れた請求項11および12に係る発明の繊維強化複合材料成形品を得ることができる。

#### 【0017】

そして、本発明の方法を用いると、請求項11に係る発明のように、プリプレグからなる繊維強化複合材料成形品の予備成形品を得ることができるが、この予備成形品を(5)さらに加熱および加圧して硬化成形することにより、外観が優れた最終製品を短時間で製造することができる。特に、この工程で、圧縮成形を用いると、高圧で成形が可能となり短時間での硬化が可能となるため好ましい。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、半球状の繊維強化複合材料成形品を製造する場合を例として、図面を参照して具体的に説明する。なお、本件発明は、これらの図面及び方法のみによるものではない。

#### 【0019】

まず、各プリプレグに切り込み又は切り欠きを形成する方法について説明する。

半球状の繊維強化複合材料成形品を製造する場合、先ず一枚のプリプレグを円形に裁断する。そして図1に示すように、この円形プリプレグ1の中央部1aを残して2本1組の平行線状の切り込み1bを4組、十文字に形成し、周縁を一部分離片1cと扇形の残部1dとに分離する。なお、前記プリプレグの裁断形状は必ずしも円形である必要はなく、半球状以外に成形する場合には、楕円や扇型や矩形など、必要に応じた好適な形状に裁断することが可能である。又、前記切り込みは必ずしも平行である必要はなく、一部分離片を形成する切り込み同士が、外周に向けて狭くなっているが良いが、後述するように、第1プレス型による成形時に一部分離片と型との干渉を起こす恐れを確実に無くするため、外周に向けて広くはならないほうが好ましい。一方で、図2に示す円形プリプレグ2のように、中央部2aを残して十文字に切り欠き2bを形成し、周縁を一部分離片2cと

残部 2 d とに分離してもよい。この場合には、切り欠き 2 b を挟んで隣り合う一部分離片 2 c と残部 2 d との重なりを不要な重なりを取り除くことができるため、重なり部分の面積を小さくでき軽量化できる。この場合においても、一部分離片を形成する切り欠き端縁部同士が必ずしも平行である必要はなく、外周に向けて狭くなっているとしても良いが、広くはならないほうがよい。

更に、前記切り込み又は切り欠きによって形成される一部分離片及び残部は、1 組あれば成形することは可能であるが、より安定的に成形するには、2 組以上あることが好ましく 4 組あることが最も好ましい。

#### 【0020】

次に、切断したプリプレグを用いて成形する方法について説明する。なお、以下の説明では図 1 の如く円形プリプレグに切り込みを形成した 3 1、3 2、3 3 の 3 枚のプリプレグを用いた例を、図面を用いて説明するが、本発明は当然この例のみによるものではなく、2 枚又は 4 枚以上を同時に成形しても差し支えない。

#### 【0021】

まず、これら円形に裁断したプリプレグ 3 1、3 2、3 3 の 3 枚を重ねた状態を図 3 に示す。これらの円形プリプレグは、一枚の大きなプリプレグから裁断したものでもよいし、個々に製造した別種のプリプレグを同一形状に整えたものでも良い。この図では、上層からプリプレグ 3 1、3 2、3 3 の順に、一部分離片の幅が 3 1 c、3 2 c、3 3 c の順に広くなるように重ね、上層から切り込み 3 1 b、3 2 b、3 3 b を異なる位置に略平行となるように位置あわせを行う。

#### 【0022】

なお、一部分離片は、必ずしもこのように形成しなくても良いが、ある一部分離片に対して、押圧成形により凹部を形成する層側にある一部分離片の幅が狭くならないようにしたほうが好ましい。さもないと、後述する第 2 プレス型による成形時に一部分離片と型とが干渉してしわになる恐れがある。又、同じ理由により、重ねられた一部分離片の形状はほぼ相似または合同、であることが好ましく、各一部分離片の形状が著しく異なると、一部分離片が型に巻き込まれる恐れがある。

## 【0023】

次に、この重ねた円形プリプレグ 31、32、33 を成形する方法について順次説明する。まず、一部分離片 31c、32c、33c のみをプレス型を用いて半球状に湾曲させて成形した後、残部 31d、32d、33d を半球状に湾曲させて、一部分離片 31c、32c、33c に一部を重ねた状態で成形する。以下、その具体的な成形方法について説明する。

## 【0024】

まず、一部分離片 31c、32c、33c を半球状に湾曲させて成形する際には、図 4 に示す第 1 プレス型 10 及び図 5 に示す第 2 プレス型 11 を用いる。第 1 プレス型 10 は、成形品半球形状の凹面側を形成するものであり、十文字状の半球面凹溝部 10a を有し、その他の部位、すなわち、前記円形プリプレグ 1 の残部 31d、32d、33d に対応する位置には、平坦上面をもつ扇形突起部 10b が、前記 10a の頂部とほぼ同一の高さまで突設されている。

## 【0025】

一方、第 2 プレス型 11 は、前記半球状凹溝部 10a に嵌着する形状を有しており、前記第 1 プレス型 10 と所定の間隔を取って嵌合する。同第 2 プレス型 11 は、枠体 11a の中央に円形開口部 11b が形成されており、同円形開口 11b に、前記扇形突起部 10b 間に嵌合し、前記十文字状の凹溝部 10a の表面に嵌合する半球状十文字突起部 11c が形成されている。

## 【0026】

上記プレス型 10 及び 11 を用いて成形するには、まず、前記第 1 プレス型 10 に前記円形プリプレグ 31、32、33 を載置する。このとき、図 8 に示すように、円形プリプレグ 1 の中央部 31a、32a、33a を前記第 1 プレス型 10 の半球 10a の頂部に載置し、前記一部分離片 31c、32c、33c を前記プレス型 10 の十文字状の半球凹溝部 10a 上に沿う位置とすると共に、前記残部 31d、32d、33d を同プレス型 10 の扇形突起部 10b 上に位置させる。

## 【0027】

ここで、突起や凹部の形状は必ずしもプリプレグの切り込み形状と完全に一致

させる必要はなく、所定の立体形状に折り曲げ又は湾曲させたり、重ねたりすることが可能な程度であれば十分である。

#### 【0028】

かかる形状のプレス型10及び11を用いることで、前記一部分離片31c、32c、33cを前記扇形突起部10b間に形成された十文字状の凹溝部10aにより、前記円形プリプレグ31、32、33は前記プレス型10に対して常に一定の位置に正確に位置決めして載置することができる。又、上記円形プリプレグ31、32、33は、2本1組の切り込み31b、32b、33bが平行又は外周に向かって狭く、凹溝部10a間隔が一部分離片33cの幅と同じ又、はそれ以上より広がっているため、その2本の切り込み1b間の一部分離片31c、32c、33cは、隣接する残部31d、32d、33dを載置するプレス型10の扇形突起部10bと干渉することがない。すなわち、かかる干渉を回避する目的から、前記切り込み31b、32b、33bは前述のように互いにほぼ平行か、或いは外周に向けて狭まるように形成することが好ましいのである。

#### 【0029】

この状態で、第2プレス型11を前記第1プレス型10に嵌合させて、円形プリプレグ1の中央部31a、32a、33a及び一部分離片31c、32c、33cを第1プレス型10の十文字状の凹溝部10aと第2プレス型11の半球状十文字突起部11cとにより押圧成形する。この半球状十文字突起部11cの幅は、凹面側（すなわち最も下の層）にある一部分離片33cの幅と同じまたはそれ以下とすることで、11cと残部31d、32d、33dが干渉することはない。

#### 【0030】

成形した一部分離片31c、32c、33cに残部31d、32d、33dを重ねる成形には、図6に示す半球状の凸部20aを有する第3プレス型20及び図7に示す第4プレス型21を用いる。第3プレス型20に、中央部31a、32a、33aと一部分離片31c、32c、33cとが半球状に成形された円形プリプレグ31、32、33を、第3プレス型凸部20aの中心と前記中央部31a、32a、33aの中心とを位置合わせして載置し、半球状の凹部21aを

もつ第4プレス型21を前記第3プレス型20に嵌合させて押圧成形し、図9に示すように残部31d、32d、33dの端縁部分を一部分離片31c、32c、33cの端縁部分の表面に重ねる。

#### 【0031】

このとき、上述したように円形プリプレグ31、32、33の中央部31a、32a、33aと一部分離片31c、32c、33cとが半球状に成形されているため、前記残部31d、32d、33dはシワなどが生じることなく前記一部分離片31c、32c、33cの一部表面に容易に重ねることができ、又、型締めの際にも引き込まれによって前記残部31d、32d、33dにシワが生じることもない。又、プリプレグごとの切り込みの形成位置を若干ずらして形成し、複数のプリプレグを重ねた時、切り込み端縁同士の重なり部分がずれ、肉厚差が低減、改善することもできる。この状態で、半球状に成形され更に加熱硬化することで繊維強化複合材料成形品が形成される。

#### 【0032】

このように、繊維強化複合材料成形品を成形するにあたって、本発明は、中央部31a、32a、33a及び一部分離片31c、32c、33cの十文字状の部分を半球状に成形する第1プレス型及び第2プレス型を用いる第一の工程と、残りの残部31d、32d、33dをその一部を前記一部分離片31c、32c、33cに重ねて半球状に成形する第3プレス型及び第4プレス型を用いる第二の工程との2つの工程を経て、押圧成形を行う。この方法によれば、第一の工程において円形プリプレグ31、32、33は切り込み31b、32b、33bを利用してプレス型に正確に位置決めされるため、均一な品質の成形品を製造することができる。又、第二の工程ではその略半分が半球状に成形されているため、残部をシワが生じることなく先に成形された部分に成形一体化される。

#### 【0033】

上述した実施形態にあつては、上述した2つの工程をそれぞれ別個のプレス型を用いて行っているが、例えば、第1プレス型10の扇形突起部10bを可動の駒部材により構成する又は第2プレス型11の円形開口部11bに可動式の駒部材を嵌合させることで、上下位置関係に捕らわれず、一組のプレス型によって成

形することも可能である。又、成形品の形状によっては、先に第2プレス型状に重ねて配置し第1プレス型を押し付けることもできる。

更に、プレス型の形態においても、裁断したプリプレグの形状や切り込みや切り欠きの入れ方によって適宜好適なプレス型を用いることにより、こうした円形以外の成形体の製造も同様に行うことが可能である。

#### 【0034】

プリプレグとしては、強化繊維を一方向に引き揃えたシートにマトリックス樹脂を含浸させたものや、たて糸又はよこ糸の少なくとも一方に強化繊維を用いた織物にマトリックス樹脂を含浸させたプリプレグを好適に用いることができる。

#### 【0035】

又、一方向に引き揃えたシートからなるプリプレグを、繊維が $0^{\circ}$ 方向と $90^{\circ}$ 方向との2方向になるよう複数層に積層したものや、更に $\pm 45^{\circ}$ 方向に配向したものを積層したものやこれらを繰り返し積層させたものを用いて成形することもできる。更に、織物からなるプリプレグにおいても、繊維の配向角度を代えて複数層積層することもできる。こうしたプリプレグの積層体を用いると、多方向にわたって強化繊維による強度が得られるため、強度バランスが取りやすい。

#### 【0036】

強化繊維の種類としては、炭素繊維、ガラス繊維、有機繊維（アラミド繊維、PBO繊維を含む）、などを用いることが可能である。また、これらの強化繊維のうち複数を一枚のプリプレグ中に織り込むことや、成形時に、異なる強化繊維からなるプリプレグを重ね合わせて同時に成形することも可能である。中でも、炭素繊維は軽量かつ高強度の成形品が得られることから、ガラス繊維は、これらの繊維の中でも比較的安価に手に入れられるので、特に好適に用いることができる。

#### 【0037】

本発明による製造方法は、繊維強化複合材料成形品は半球状に限らず、矩形の箱状、紡錘形状、など、様々な立体形状の成形に適用できる。さらには、突起や凹部を有する実質的に平板状の成形品を製造する際にも応用できる。

#### 【0038】

本発明の製造方法で得られる強化繊維複合材料成形品は、最終製品に限定されるものではなく、例えば、容器形状の予備成形品を本発明の方法により成形し、その後、成形型内で予備成形品を組み合わせ、内圧成形や真空バッグ成形、オートクレープ成形、圧縮成形などにより最終製品とすることも可能である。

#### 【0039】

マトリックス樹脂の種類は、特に制限はなく、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリオレフィン、ポリビニルアセタールなどの熱可塑性樹脂のいずれも用いることができるが、熱硬化性樹脂を用いると、成形品の強度が向上するので好ましい。中でもエポキシ樹脂は、強化繊維との接着強度に優れるので特に好ましい。

#### 【0040】

マトリックス樹脂が熱硬化性樹脂であるプリプレグを用いて、予備成形品から最終製品を製造する場合、熱硬化性樹脂の未硬化状態を保ちながら、上述の本発明の製造方法により予備成形品としてから、この予備成形品をさらに加熱および加圧して硬化成形することによって、最終製品とすることができる。このとき、硬化成形時の最適条件は、熱硬化性樹脂の種類に依存するが、十分硬化させないと、未硬化の樹脂の流動による表面の乱れやピンホールの発生につながる恐れがある。一方で、厳しすぎる条件で成形すると、成形ムラや外観の劣化が激しくなる。

#### 【0041】

しかし、成形品の生産性を考えると、外観が良好な成形品をできるだけ短時間で得ることが必要である。そこでより好適な樹脂組成物を用いると短時間で、成形が可能となる。

そこで、本発明の強化繊維複合材料成形品においては、以下の以下のA成分、B成分、C成分及びD成分からなるエポキシ樹脂組成物を用いることが好ましいことを見出したのである。

A成分：エポキシ樹脂

B成分：分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物（B-1成分）及び／又はエポキシ樹脂と分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン



化合物との反応生成物 (B-2 成分) .

C成分: 尿素化合物

D成分: ジシアンジアミド

#### 【0042】

本発明におけるA成分は、エポキシ樹脂である。この例としては、2官能性エポキシ樹脂ではビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂あるいはこれらを変性したエポキシ樹脂等が挙げられる。3官能以上の多官能性エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルアミンのようなグリシジルアミン型エポキシ樹脂、テトラキス (グリシジルオキシフェニル) エタンやトリス (グリシジルオキシメタン) のようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びこれらを変性したエポキシ樹脂やこれらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定はされない。また、A成分として、これらエポキシ樹脂を1種類以上組み合わせて使用しても構わない。

#### 【0043】

本発明のB成分は、分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物 (B-1 成分) 及び/又はエポキシ樹脂と分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物との反応生成物 (B-2 成分) である。

#### 【0044】

B-1 成分は分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物であれば特に限定しないが、例として、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、ビス (4- (4アミノフェノキシ) フェニル) スルフォン、ビス (4- (3アミノフェノキシ) フェニル) スルフォン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルファイド、o-トリアンスルフォン、及び、これらの誘導体等が好ましく用いられる。

## 【0045】

一方、B-2成分は、上述した、エポキシ樹脂と分子内に少なくとも一つの硫黄原子を有するアミン化合物とを反応させた反応生成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物においては、A成分とB-1成分とを混合し、反応させることでB-2成分を含む混合物が得られるが、この中からB-2成分を単離して用いる必要は特にない。

## 【0046】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物を製造する過程において、A成分とB-1成分として添加したものの一部又は全部がB-2成分に変化していてもよい。

さらに、これらの場合に、A成分とB-1成分のうち的一方又は両方がすべて消費されてB-2成分に変化してもよい。

## 【0047】

本発明におけるC成分は、尿素化合物である。例えば、ジクロロジメチルウレア、フェニルジメチルウレア、o-トリジンスルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、メソオキサリルウレア、バルビツル酸、ヒドロキシバルビツル酸、ジリツル酸、ピオルル酸、等が好適に用いられる。中でも、C成分として分子内にハロゲンを有しないフェニルジメチルウレア等は反応性が高く、毒性も低いので、特に好適に用いることができる。

## 【0048】

エポキシ樹脂組成物中の、C成分の含有率は、1~15質量%であることが特に好ましい。3質量%以上であることがさらに好ましく、12質量%以下であることが好ましい。1質量%未満であると、短時間では十分に硬化反応が完了しない場合があり、15質量%を超えると、室温付近では長期間保存できない恐れがあり、樹脂の保管等の点で好ましくない。

## 【0049】

さらに、C成分として固体のものをを用いる場合は、平均粒径が、150  $\mu$ m以下、さらに好ましくは50  $\mu$ m以下であることが好ましい。平均粒径が150  $\mu$ m以下を超えると、粒子の分散速度が低下するため、結果として硬化反応の速度が低下し、本発明の重要な効果の一つである短時間での硬化が達成できなくなる

恐れがある。

#### 【0050】

本発明におけるD成分は、ジシアンジアミドである。このジシアンジアミドはエポキシ樹脂の硬化剤としてはたらし、本発明における他の成分と組み合わせて用いることにより、比較的低温で、短時間での硬化ができるものである。

#### 【0051】

本発明においては、エポキシ樹脂組成物中のD成分の含有率は0.1～10質量%であることが好ましい。また、D成分の平均粒径は150 $\mu$ m以下、特に、50 $\mu$ m以下であれば、分散性が良くなって反応速度が速くなるので好ましい。

#### 【0052】

本発明のエポキシ樹脂には、さらに、微粉末状のシリカなどの無機質微粒子、顔料、エラストマー、難燃剤となる水酸化アルミニウム、酸化マグネシウムや臭素化物又はリン系化合物、脱泡剤、取り扱い性や柔軟性の向上を目的とした、ポリビニルフォルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリヒドロキシポリエーテルなどといった熱可塑性樹脂、硬化反応の触媒となるイミダゾール誘導体、金属錯体塩又は3級アミン化合物等を適量添加してもよい。

#### 【0053】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂組成物中の硫黄原子の含有率が0.2～7質量%であることが好ましい。0.2質量%未満であると、短時間では硬化成形を完了することが困難となり、7質量%を超えると、室温付近では長期間保存できない恐れがあり、樹脂の保管等の点で好ましくない。

#### 【0054】

上述のエポキシ樹脂を用いると、硬化成形を短時間で完了できる。特に、成形時に高い圧力をかけると更に短時間で、硬化が可能になるので、成形方法としては、圧縮成形を用いるのが最も好ましい。圧縮成形を用いる場合は、成形圧力を20kg/cm<sup>2</sup>とすると、15分以内で成形することが可能になり生産性が向上する。特に、80kg/cm<sup>2</sup>以上で成形すると、5分以内で成形することが可能になるのでさらに好ましい。また、温度条件は、熱硬化性樹脂が硬化する条件であれば、特に制限はないが、130℃以上220℃以下、より好ましくは1

40℃以上180℃以下とすると、成形時間を短縮しつつ、外観の良好性が保たれるの更に好ましい。

#### 【0055】

この圧縮成形による成形によって、複数のプリプレグを積層するなどして、一体硬化した成形品を得ることも可能である。例えば、強化繊維が一方向材である予備成形品を複数重ねたものの上に、強化繊維が織物である予備成形品を重ねて成形する場合や、予備成形品の表面の少なくとも一部にさらにSMCを貼り付けて一体成形することもできる。特にSMCを貼り付けることで、複雑な曲面形状の成形品も製造することが可能となる。

#### 【0056】

##### 【実施例】

以下、本発明について更に具体的な実施例及び比較例を挙げて説明する。

#### 【0057】

以下の実施例では、マトリックス樹脂の成分は次のものを用いた。なお、以下で硫黄原子の含有量が記載されていないものは、分子中に硫黄原子を含まない。

YPD N701: クレゾールノボラック型樹脂 (東都化成 (株) 製 YDP N-701)

Ep828: ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 エピコート828)

Ep807: ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 エピコート807)

Ep1001: ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 エピコート1001)

Ep604: グリシジルアミン型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製 エピコート604)

N-740: フェノールノボラック型エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業 (株) 製 EPICLON N-740)

DDS: ジアミノジフェニルスルホン (和歌山精化 (株) 製 セイカキューアース、硫黄原子含有率 12.9質量%) : 6質量部

BAPS: 4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド (和歌山精化 (株) BAPS、硫黄原子含有率 7.4 質量%)

PDMU: 3-フェニル-1,1-ジメチルウレア

DCMU: 3,4-ジクロロフェニル-N,N-ジメチルウレア

DICY: ジシアンジアミド (平均粒径  $7\ \mu\text{m}$ )

PVF: ポリビニルフォルマール (チッソ (株) 製 ビニレック E)

#### (実施例 1)

本実施例で用いたプリプレグは、三菱レイヨン (株) 製炭素繊維「TR50S」を一方向に引き揃えた一方向材に、YDPN701が35重量部、Ep828が59重量部、DICYが4重量部、および、DCMUが2重量部を加熱して混合した樹脂組成物中に硫黄原子を含まないエポキシ樹脂組成物を一方向材の両側から加熱含浸することにより、繊維目付が $175\text{g/m}^2$ 、樹脂含有率が35%の一方向性プリプレグ (炭素繊維含有量56体積%)を得た。そして、この一方向性プリプレグを、繊維が $0^\circ$ の方向と $90^\circ$ の方向とが交互になるように積層した構成単位のセットで使用した。

#### 【0058】

まず、プリプレグを円形に裁断し、図3に示したように構成単位3セットのプリプレグを重ねた。上層から31、32、33の順で切り込みを上層から31b、32b、33bと異なる略平行となる位置関係で、一部分離片の幅が31c、32c、33cの順に広くなるように形成した。円形プリプレグ31、32、33の中央部31a、32a、33aを図4に示す第1プレス型10の十文字状半球10aの頂部に載置し、一部分離片31c、32c、33cを前記半球凹溝部10a上に沿う配置で載置すると共に、残部31d、32d、33dを同プレス型10の扇形突起部10b上に位置させた。本実施例においては、一部分離片33cの幅と同プレス型10の扇形突起部10bの間隔とが同じとなるように設定し位置合わせを行った。次いで図5に示す第2プレス型11を前記第1プレス型10に嵌合させて、前記中央部31a、32a、33aと一部分離片31c、32c、33cとを半球状に押圧成形して図8の様に賦形した。続いてプレス型10及び11を嵌合する前に、プリプレグを軟化させるため、赤外線ヒーターを用

いて80℃で10秒間加熱した。その後、プレス型10、11内をエアブローで20℃まで冷却した後、プリプレグの形状を固定化し脱型した。

#### 【0059】

脱型した形状を固定化したプリプレグを、図6に示す第3プレス型20の半球凸部20a上に、同凸部20aの頂部と前記プリプレグの中央部31a、32a、33aの頂部とを合わせて配置し、赤外線ヒーターを用いて80℃10秒で加熱して軟化させ、図7に示す第4プレス型21を被せて残部31d、32d、33dを半球状に湾曲させて前記一部分離片31c、32c、33cに接着させ、図9の様に成形した。その後、プレス型内にエアブローで20℃まで冷却した後、プリプレグ形状を固定化して脱型し、予備成形品を得た。

#### 【0060】

この予備成形品を、シェアエッジ構造を有する圧縮成形用の型の下型にセットして、圧力4kgf/cm<sup>2</sup>の過重をかけて120℃で2時間硬化成形を行い、最終成形品を得た。切り込み位置での隙間が塞がれ、一部分離片と残部の積層部が分散されて偏肉が緩和され、積層強度や、外観が良好で、生産安定性に優れた最終製品を得ることができた。

#### 【0061】

##### (実施例2)

プリプレグとして、三菱レイヨン(株)製炭素繊維TR50Sを一方向に引き揃えた一方向材(繊維目付125g/m<sup>2</sup>)に、以下の組成50℃で均一になるまで混練して得られたエポキシ樹脂組成物を含浸したもの(樹脂含有率30%)を用いた以外は、実施例1と同様にして、予備成形品を得た。このエポキシ樹脂組成物の硫黄原子含有率は0.77%である。

(A成分) Ep828 : Ep1001 = 47 : 35 (質量比) の溶融混合物 : 82質量部

(B成分) : DDS : 6質量部

(C成分) : PDMU (平均粒径 50μm) : 5質量部

(D成分) : DICY : 7質量部

得られた予備成形品には、シワや繊維の乱れは発生せず、きれいな予備成形品

が得られた。

### 【0062】

この予備成形品を、シェアエッジ構造を有する圧縮成形用の型の下型にセットして、圧力  $80 \text{ kgf/cm}^2$  の荷重をかけて  $140^\circ\text{C}$  で5分間硬化成形を行い、最終成形品を得た。切り込み位置での隙間が塞がれ、一部分離片と残部の積層部が分散されて偏肉が緩和された、外観が良好で、生産安定性に優れる最終製品を得ることができた。このように、実施例1同様に優れたものが得られたが、特に成形時間5分という短い時間で成形が完了することができた。

### 【0063】

(実施例3～10)

エポキシ樹脂として、表1の組成からなるエポキシ樹脂組成物を用い、必要に応じてA成分とB成分を予備反応すること以外は、実施例2と同様にして予備成形品および最終製品を得た。いずれも、予備成形品には、シワや繊維の乱れは発生せず、きれいな予備成形品が得られた。また、最終製品も、外観が良好な物が得られた。

### 【0064】

【表 1】

成分	化合物名	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
A成分 (質量部)	Ep828	86	84	68					77
	Ep807				70	58			
	Ep604						70		
	N740							70	
B成分 (質量部)	DDS	2	4	20	20	20			10
	BAPS						20	20	
C成分 (質量部)	PDMU	5	5	5			5	5	
	DCMU				3	15			5
D成分 (質量部)	DICY	7	7	7	7	7	5	5	5
添加剤	PvF								3
硫黄原子含有率 (質量%)		0.26	0.52	2.58	2.58	2.58	1.48	1.48	1.29

【0065】

(実施例 11～実施例 14)

エポキシ樹脂として、表 2 の組成からなるエポキシ樹脂組成物を用いた以外は、実施例 2 と同様にして予備成形品および最終製品を得た。いずれも、予備成形品は、シワや繊維の乱れは発生せず、きれいな予備成形品が得られた。しかしながら、最終製品は、一見すると平滑であるが、表面に光を当てるとわずかにシワ



やクモリが見られるような外観であった。

【0066】

【表2】

成分	化合物名	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
A成分 (質量部)	Ep828	87	33		
	Ep807			72.1	57
	Ep604				
	N740				
B成分 (質量部)	DDS	1	55	20	20
	BAPS				
C成分 (質量部)	PDMU	5	5	0.9	16
	DCMU				
D成分 (質量部)	DICY	7	7	7	7
添加剤	PVF				
硫黄原子含有率 (質量%)		0.13	7.10	2.58	2.58

【0067】

(実施例15)

三菱レイヨン（株）製炭素繊維TR50Sを一方向に引き揃えたプリプレグに代えて、三菱レイヨン（株）製炭素繊維織物TR3110（繊維目付200g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は、実施例2と同様にして、予備成形品、および最終製品が得られた。予備成形品には、シワや繊維の乱れは発生せず、きれいな予備成形品が得られた。また、最終製品も外観が良好な物が得られた。

【0068】

(比較例)

実施例1と同じプリプレグを用い、実施例1と同様に切り込みを入れた円形プ

リプレグ 31、32、33を重ねて、図6の第3プレス型20及び図7の第4プレス型21のみを用い直接半球状に押圧成形をした。成形時の条件は実施例1と同様とした。その結果、プリプレグがプレス型に引き込まれ、シワや繊維の乱れが発生し、十分な品質の予備成形品が得られなかった。

#### 【0069】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の繊維強化複合材料成形品の製造方法にあっては、曲率が大きな立体形状であっても、シワが生じることなく、且つ均一な品質で効率よく製造することが可能である。更には、マトリックス樹脂として適当なものを選択することで表面は特に外観が良好な物を用いることができる。

本発明の繊維強化複合材料成形品は、最終製品として、ゴルフクラブやヘルメット、さらには、二輪車、自動車、高速車輛、航空機などの外板、パソコンや携帯電話等の電子機器の筐体等にも好適に用いることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 一枚の円形プリプレグに切り込みを入れて、4組の一部分離片と残部を形成した図である。

【図2】 一枚の円形プリプレグに切り欠きを入れて、4組の一部分離片と残部を形成した図である。

【図3】 三枚の円形プリプレグを重ねた図である。

【図4】 第1プレス型の代表例を示す模式図である。

【図5】 第2プレス型の代表例を示す模式図である。

【図6】 第3プレス型の代表例を示す模式図である。

【図7】 第4プレス型の代表例を示す模式図である。

【図8】 第1プレス型上において、三枚のプリプレグの一部分離片のみが半球状に成形された時の模式図である。

【図9】 第3プレス型上において、三枚のプリプレグの残部を一部分離片に重ねて、すべて半球状に成形された時の模式図である。

【図10】 従来の、半球状成形体を作るに際して一枚の円形プリプレグに切

り込みを入れる方法の例を示した図である。

【図 11】 従来の、半球状成形体を作るに際して一枚の円形プリプレグに切り欠きを入れる方法の例を示した図である。

【符号の説明】

- 1 a、2 a…プリプレグ中央部
- 1 b…切り込み
- 2 b…切り欠き
- 1 c、2 c…一部分離片
- 1 d、2 d…残部
- 3 1、3 2、3 3…円形プリプレグ
- 3 1 a、3 2 a、3 3 a…各円形プリプレグの中央部
- 3 1 b…図の一番上側の層に入れた切り込み
- 3 2 b…図の上から二番目の層に入れた切り込み
- 3 3 b…図の一番下側の層に入れた切り込み
- 3 1 c、3 2 c、3 3 c…各円形プリプレグの一部分離片
- 3 1 d、3 2 d、3 3 d…各円形プリプレグの残部
- 1 0…第 1 プレス型
- 1 0 a…半球面凹溝部
- 1 0 b…扇状突起部
- 1 1…第 2 プレス型
- 1 1 a…枠体
- 1 1 b…円形開口部
- 1 1 c…十文字突起部
- 2 0…第 3 プレス型
- 2 0 a…半球状凸部
- 2 1…第 4 プレス型
- 2 1 a…半球状凹部
- 3…従来の成形法で用いられる切り込みをいれたプリプレグ
- 3 a…プリプレグ中央部

3 b・・・切り込み

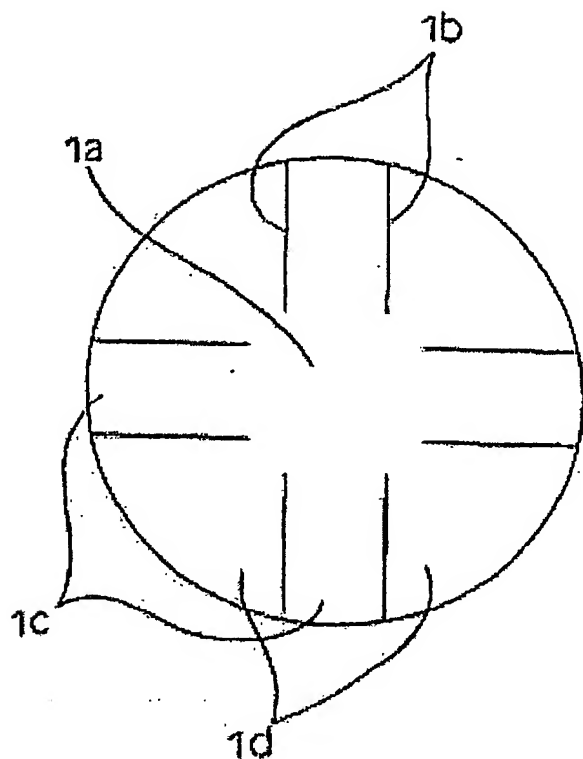
4・・・従来の成形法で用いられる切り欠きをいれたプリプレグ

4 a・・・プリプレグ中央部

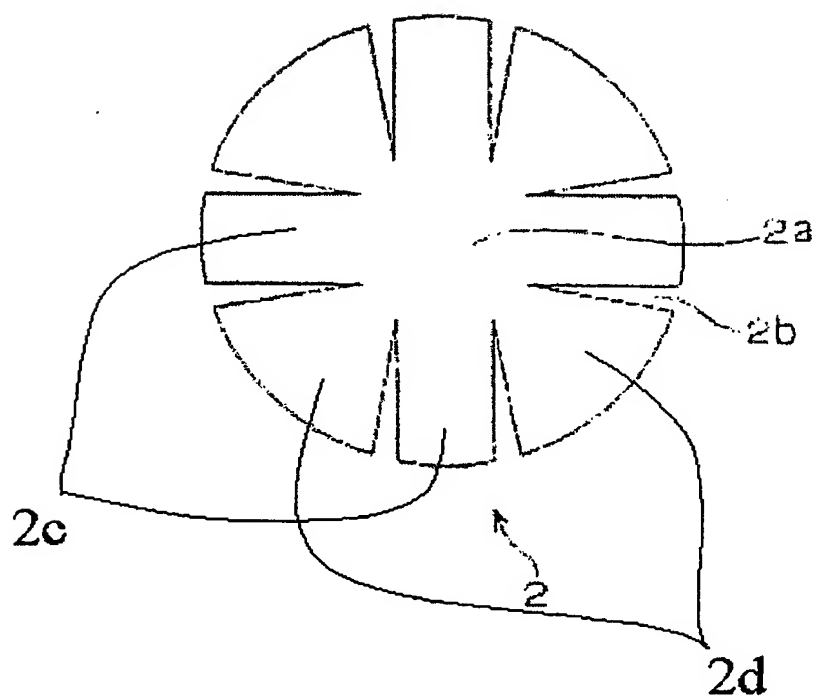
4 b・・・切り欠き

【書類名】 図面

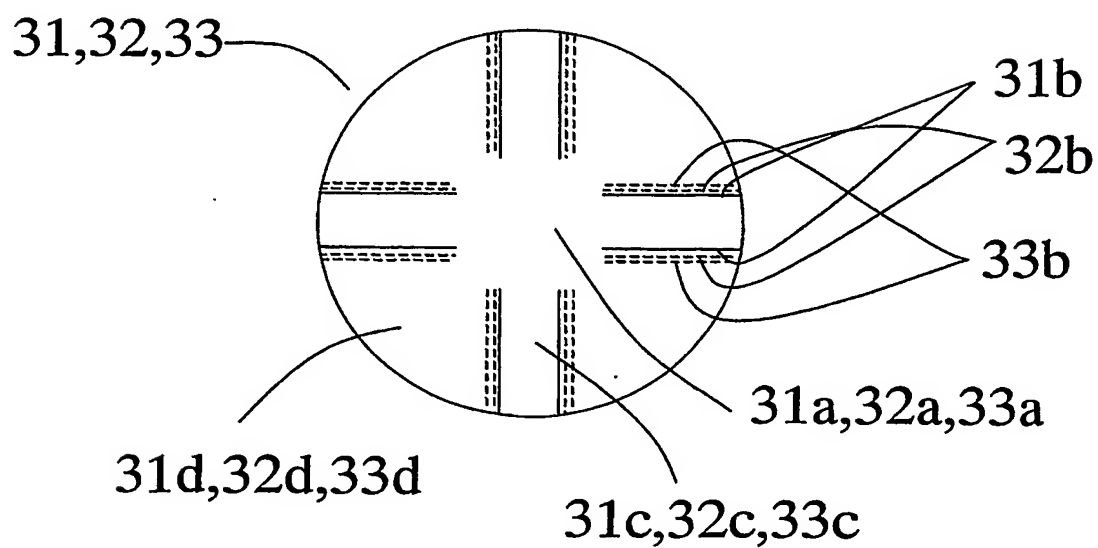
【図1】



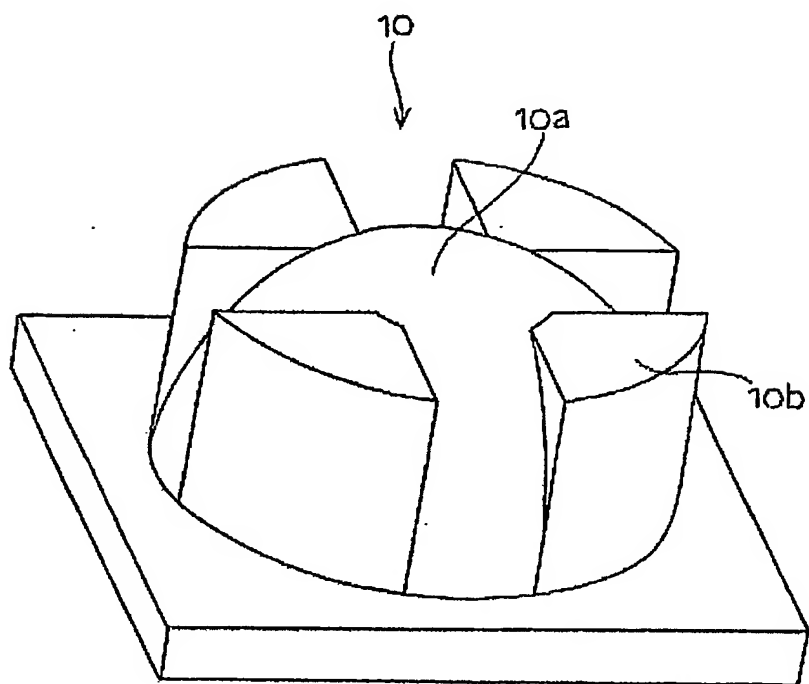
【図 2】



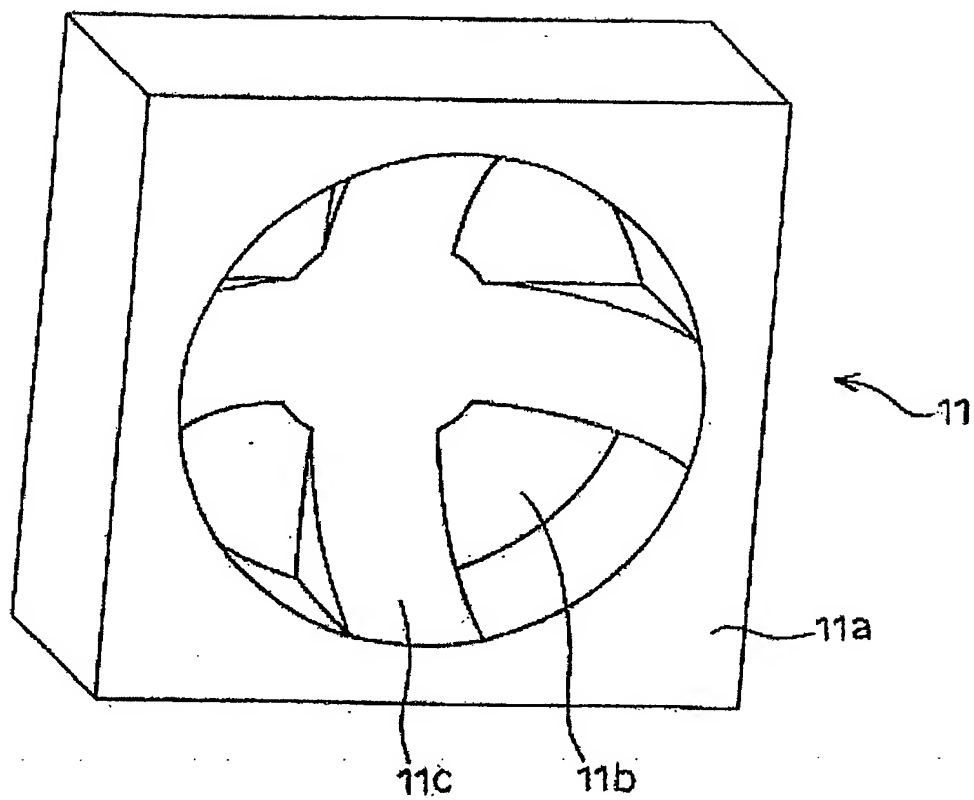
【図 3】



【図 4】

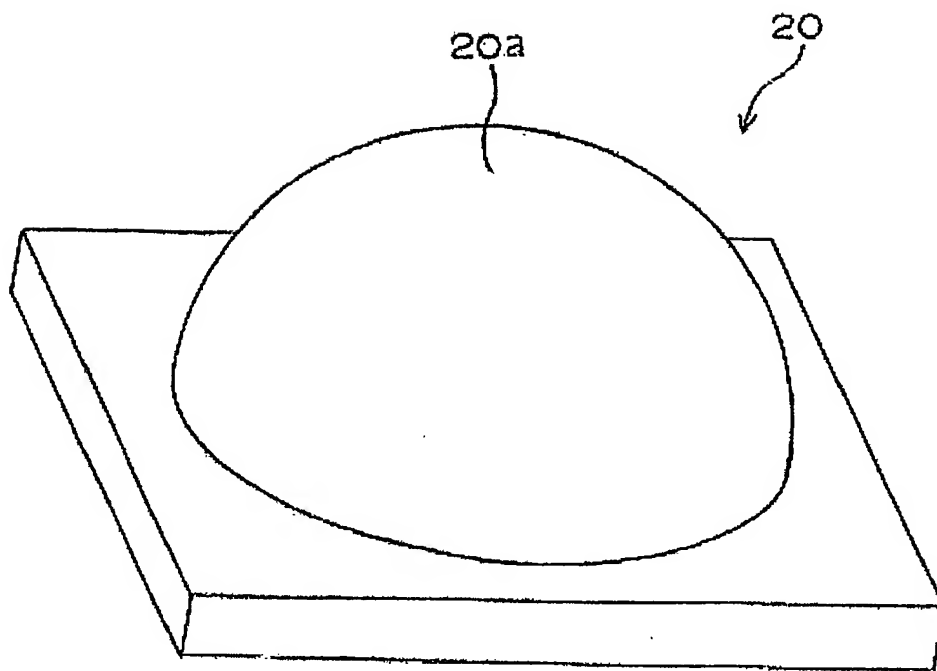


【図 5】

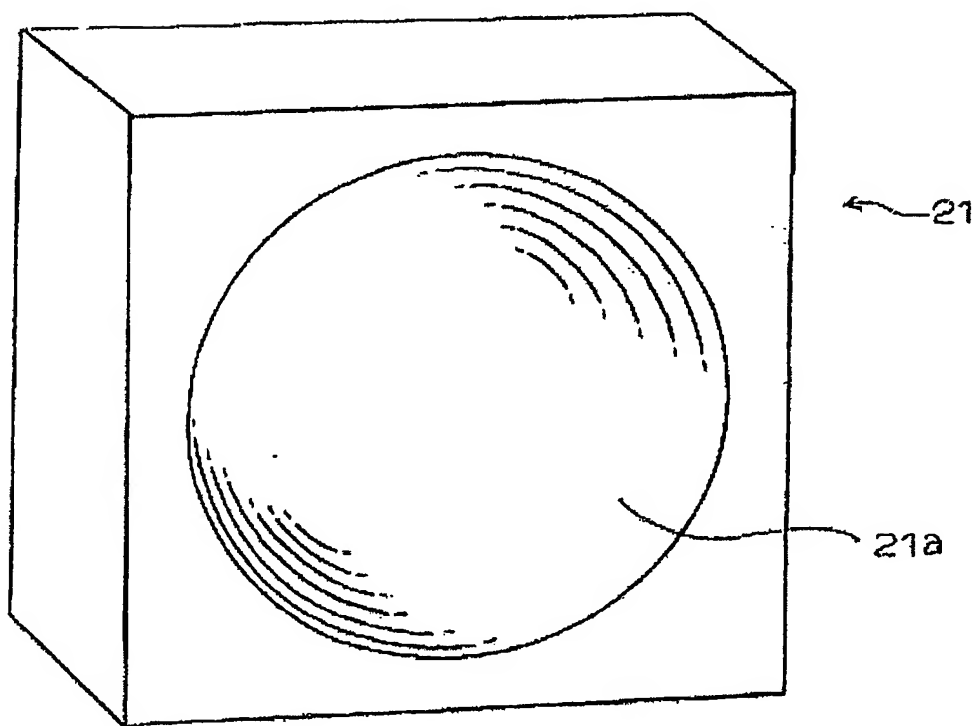




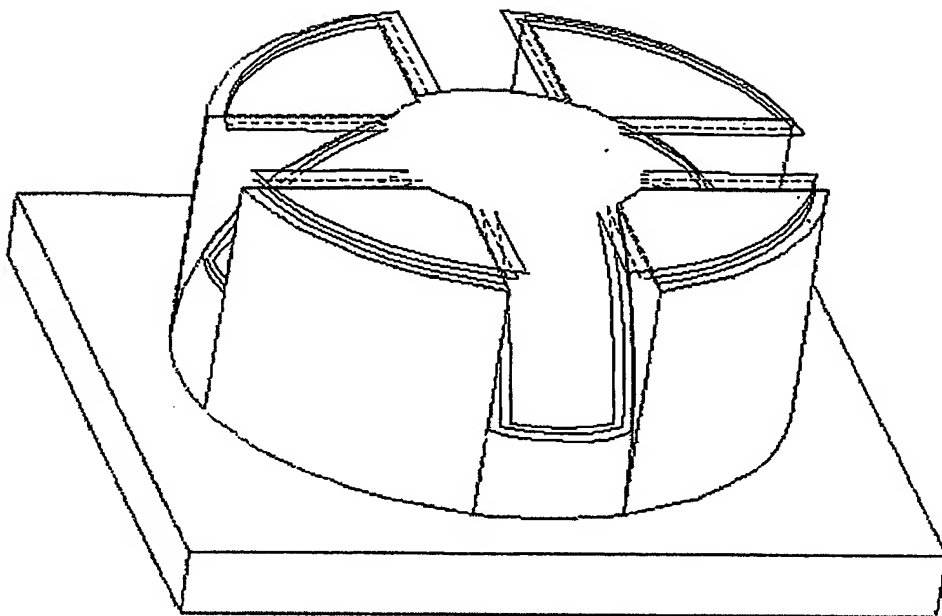
【図 6】



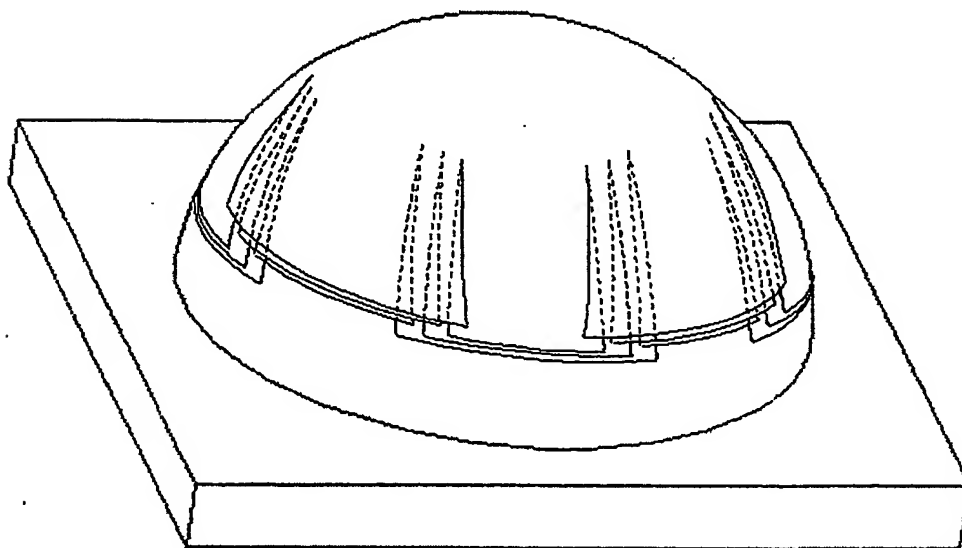
【図 7】



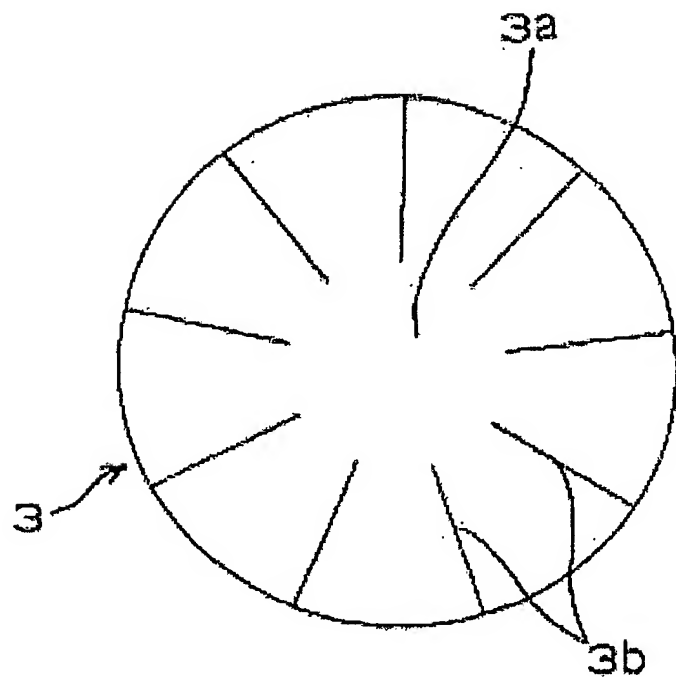
【図 8】



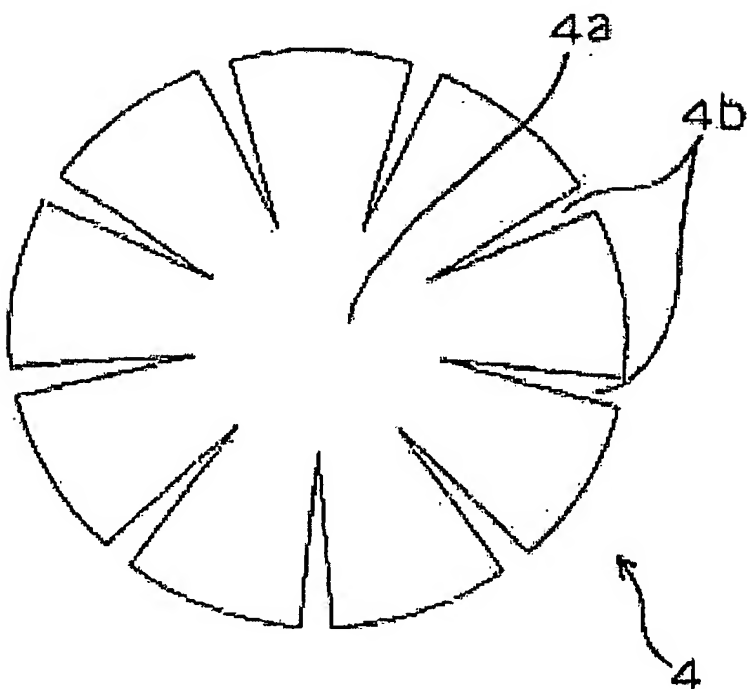
【図 9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 所定形状に裁断されたプリプレグを用いた、押圧成形により立体形状をなす繊維強化複合材料成形品の製造方法において、成形品にシワが生じることがなく、均一な品質の成形品を安定して且つ高効率に製造可能である繊維強化複合材料成形品の製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) 各プリプレグに複数の切り込み又は切り欠きを形成することによりプリプレグごとに少なくとも 1 組の一部分離片と残部をそれぞれ形成し、(2) 各プリプレグの一部分離片を位置決め片として各プリプレグをプレス型の所定部位に重ねて配置し、(3) 各プリプレグの一部分離片に押圧を付与して所望の立体形状とし、(4) 更に、押圧して前記一部分離片に残部の端縁部分を重ねることにより全体を所望の立体形状とする繊維強化複合材料成形品の製造方法を用いて成形品を製造する。さらに、プリプレグに用いる樹脂組成物をエポキシ樹脂することで生産も効率化することができる。

【選択図】 図 9

特願 2 0 0 3 - 0 8 6 1 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**